

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 juillet 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/056847 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
A61K 7/027, 7/48

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00194

(22) Date de dépôt international :  
17 janvier 2002 (17.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0100621 17 janvier 2001 (17.01.2001) FR  
60/294 980 4 juin 2001 (04.06.2001) US

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : FERRARI,  
Véronique [FR/FR]; 12, rue Saint-Georges, F-94700  
Maisons-Alfort (FR).

(74) Mandataire : LHOSTE, Catherine; L'Oréal/DPI, 6, rue  
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A POLYMER AND A FLUORINATED OIL

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE CONTENANT UN POLYMER ET UNE HUILE FLUOREE

(57) Abstract: The invention concerns a physiologically acceptable composition, in particular cosmetic, containing at least a liquid fatty phase comprising at least a fluorinated oil, the liquid fatty phase being structured by at least a polymer with mean mole weight less than 1000000, in particular ranging between 1000 and 30000, comprising a) a polymeric skeleton, having hydrocarbon repeat units provided with at least a heteroatom, and b) optionally functionalised pendant and/or terminal fatty chains, having 6 to 120 carbon atoms and bound to said units, the liquid fatty phase and the polymer forming a physiologically acceptable medium. Said composition is in particular in the form of a lipstick, whereof the application results in a remarkable and brilliant, non-sticky film, long lasting and non-transfer.

(57) Abrégé: L'invention se rapporte à une composition physiologiquement acceptable, notamment cosmétique, contenant au moins une phase grasse liquide comprenant au moins une huile fluorée, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1 000 000, notamment allant de 1000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable. Cette composition se présente notamment sous forme d'un stick de rouge à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt brillant, non collant, de bonne tenue dans le temps et sans transfert, remarquable.

WO 02/056847 A1

### Composition cosmétique contenant un polymère et une huile fluorée

- La présente invention se rapporte à une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres des êtres humains, contenant une phase grasse liquide renfermant une huile fluorée, structurée par un polymère particulier. Cette composition se présente notamment sous forme d'un stick de maquillage et plus spécialement de rouge à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt brillant, non collant et sans transfert, remarquable.
- 10 Dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, il est courant de trouver une phase grasse liquide structurée, à savoir gélifiée et/ou rigidifiée ; ceci est notamment le cas dans les compositions solides comme les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les produits anti-cerne et les fonds de teint coulés. Cette structuration est obtenue à l'aide de cires et/ou de charges.
- 15 La structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation des compositions solides notamment dans les régions chaudes et humides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, la migration de cette phase dans les rides et ridules, ce qui est particulièrement recherché pour un rouge à lèvres. En effet, une migration importante de la phase grasse liquide, en particulier lorsqu'elle est chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres et des yeux, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des rouges à lèvres classiques.
- 25 Malheureusement, Les cires et charges utilisées classiquement pour la structuration ont tendance à matifier la composition, ce qui n'est pas toujours souhaitable en particulier pour un rouge à lèvres ; en effet, les femmes sont toujours à la recherche d'un rouge à lèvres sous forme d'un bâton déposant un film de plus en plus brillant.
- 30 La brillance est liée pour l'essentiel à la nature de la phase grasse liquide. Ainsi, il est possible de diminuer le taux de cires et de charges de la composition pour augmenter la brillance d'un rouge à lèvres mais alors, la migration de la phase grasse liquide augmente. Autrement dit, les taux de cires et de charges nécessaires à la réalisation d'un stick de dureté convenable et n'exsudant pas à température ambiante sont un frein à la brillance du dépôt.
- 35 Le demandeur a trouvé que la perte de brillance d'un stick contenant des cires était liée à la structure cristalline anisotrope de ces composés.
- 40 De plus, la majorité des compositions de maquillage ou de soin, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, les cils ou les lèvres, présentent l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant des traces,

- sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact, et notamment un verre, une tasse, une cigarette, un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film appliqué, nécessitant de renouveler régulièrement l'application de la composition notamment de fond de teint ou de rouge à lèvres. Or à ce jour, les utilisateurs souhaitent embellir leur visage, y compris les lèvres, et leur corps en y passant le moins de temps possible. Par ailleurs, l'apparition de ces traces inacceptables notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.
- 10 Depuis plusieurs années, les cosméticiens se sont donc intéressés aux compositions de rouge à lèvres et plus récemment aux compositions de fond de teint "sans transfert". Ainsi, la société Shiseido a envisagé dans sa demande de brevet JP-A-61-65809 des compositions de rouge à lèvres "sans transfert" contenant une résine siloxysilicate (à réseau tridimensionnel), une huile de
- 15 silicone volatile à chaîne silicone cyclique et des charges pulvérulentes. De même la société Noevier a décrit dans le document JP-A-62-61911 des compositions de rouge à lèvres, d'eye-liner, de fonds de teint "sans transfert" comportant une ou plusieurs silicones volatiles associées à une ou plusieurs cires hydrocarbonées.
- 20 Ces compositions, bien que présentant des propriétés de "sans transfert" améliorées ont l'inconvénient de laisser sur les lèvres, après évaporation des huiles de silicone, un film qui devient inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement), écartant un certain nombre de femmes de ce type de rouge à lèvres. En outre, le film déposé est mat.
- 25 Dans la demande EP-A-0749746 de la société L'oréal, il est décrit des compositions de rouges à lèvres contenant une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface par un stabilisant polymérique. Ces compositions ont l'inconvénient de ne pouvoir contenir qu'une faible proportion d'huiles polaires
- 30 connues pour apporter de la brillance au film déposé, dans des compositions classiques. En particulier, la présence d'une proportion importante d'huiles polaires (au moins 5 %) entraînent une floculation des particules et donc une instabilité dans le temps des compositions.
- 35 Il subsiste donc le besoin d'une composition ne présentant pas les inconvénients ci-dessus, et ayant notamment des propriétés de "sans transfert" remarquables, même lors d'une pression ou d'un frottement prononcé, de bonne tenue dans le temps, en particulier de la couleur, un aspect brillant, non collant et ne desséchant pas la peau ou les lèvres sur lesquelles elle est appliquée, aussi bien
- 40 lors de l'application qu'au cours du temps. De plus, cette composition est stable dans le temps, facile à fabriquer et l'introduction de pigments se fait aisément.

L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement de la peau et/ou des lèvres du visage et/ou des phanères permettant de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

- 5 De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers associés à une huile fluorée permettait l'obtention d'un stick dont l'application sur les lèvres conduisait à un film ayant des propriétés cosmétiques remarquables. En particulier, le film est brillant, souple, confortable, "sans transfert" et non collant. En outre, le film présente une bonne homogénéité. De  
10 plus, la composition est stable dans le temps et n'exsude pas à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

- Par ailleurs, lorsque l'huile fluorée est une huile fluorée siliconée, cette dernière présente une compatibilité élevée avec les huiles de silicones non fluorées : il est  
15 alors possible d'incorporer une quantité plus élevée d'huile de silicone dans la composition, favorisant encore la tenue du rouge à lèvres.

- Par stable, on entend une composition qui n'exsude pas à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg) pendant au moins 2 mois,  
20 voire jusqu'à 9 mois.

- L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres, comme les rouges à lèvres, les brillants à lèvres et les crayons à lèvres mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement de la peau, y compris du cuir  
25 chevelu, et des lèvres comme les produits de soin du visage, du corps ou des lèvres, notamment en stick de protection solaire, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints éventuellement coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne, les fards à paupières et à joues, les produits de tatouage éphémère, aux produits d'hygiène  
30 corporelle comme les déodorants notamment en stick, les shampooings et après-shampooings et aux produits de maquillage des yeux comme les eye-liners, les crayons et les mascaras plus spécialement sous forme de pain, ainsi qu'aux produits de soin et de maquillage des phanères, en particulier des fibres kératiniques comme les cheveux et les sourcils.

- 35 De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition structurée contenant au moins une phase grasse liquide comprenant au moins une huile fluorée, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polymère structurant de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à  
40 1 000 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de

carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, la phase grasse liquide et le polymère structurant formant un milieu physiologiquement acceptable.

5      Avantageusement, la composition de l'invention est exempte de résine de silicone à motifs siloxysilicate ou de silice triméthylée, afin de préserver les propriétés de confort de la composition.

10      La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de crème plus ou moins visqueuse. Elle peut être une émulsion simple huile-dans-eau ou eau-dans-huile, une émulsion multiple, un gel anhydre rigide ou souple. En particulier, la phase grasse liquide de la composition est une phase continue ou externe. La composition se présente notamment sous forme coulée en stick ou en coupelle et plus spécialement sous forme d'un gel rigide anhydre  
15      notamment de stick anhydre. En particulier, elle se présente sous forme d'un gel rigide translucide ou transparent (en l'absence de pigments), la phase grasse liquide formant la phase continue.

20      Par "phase grasse liquide", au sens de l'invention, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

25      La structuration de la phase grasse est modulable selon la nature du polymère structurant à hétéroatome utilisé, et peut être telle que l'on obtienne une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick. Ces bâtons lorsqu'ils sont colorés permettent, après application, d'obtenir un dépôt brillant, homogène en couleur, ne migrant pas, ne transférant pas en particulier sur un support appliqué au contact du film, après évaporation du solvant volatil et de bonne tenue  
30      notamment de la couleur dans le temps.

De préférence, la composition de l'invention est une composition pour les lèvres et mieux une composition de rouge à lèvres, notamment en stick ou en bâton.

35      Le polymère structurant de la composition de l'invention est un solide non déformable à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg). Il est insoluble dans l'eau ou phase aqueuse ; il est capable de structurer la composition sans l'opacifier. En particulier, le polymère structurant ne cristallise pas et la structuration de la phase grasse liquide est due à des interactions hydrogène entre deux molécules de polymère et/ou entre les molécules du  
40      polymère et les molécules de la phase grasse liquide. De préférence, le polymère structurant n'a pas de groupe ionique.

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes amides, hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substituées au moins partiellement par des atomes de fluor.

Selon l'invention, ces chaînes peuvent être liées directement au squelette polymérique ou via une fonction ester ou un groupement perfluoré.

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, et de préférence au moins 3 motifs de répétition, qui sont identiques.

Par "motifs de répétition hydrocarbonés", on entend au sens de l'invention un motif comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs comprennent, en outre, chacun de un à plusieurs hétéroatomes avantageusement non pendants et se trouvant dans le squelette polymérique. Ces hétéroatomes sont choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations, associés éventuellement à un ou plusieurs atomes d'oxygène. De préférence, les motifs comportent au moins un atome d'azote en particulier non pendant. Ces motifs comportent, en outre, avantageusement, un groupe carbonyle.

Les motifs à hétéroatome sont en particulier des motifs amide formant un squelette du type polyamide, des motifs carbamate et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces motifs sont des motifs amide. Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique. Selon un mode de réalisation, le premier polymère comprend un squelette polyamide. En outre, les chaînes terminales sont liées au squelette polymérique, via un groupe de liaison qui peut être un groupe éther, amine, urée, uréthane, thioether, thioester, thiourée, thiouréthane ou une liaison simple.

Entre, les motifs hydrocarbonés, le polymère peut comprendre des motifs siliconés ou des motifs oxyalkylénés.

En outre, le polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement un nombre total de chaînes grasses qui représente de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, et mieux

de 50 à 95 %. La nature et la proportion des motifs à hétéroatome est fonction de la nature de la phase grasse liquide et est en particulier similaire à la nature (polaire ou non) de la phase grasse liquide. Ainsi, plus les motifs à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les motifs à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou en proportion faible, plus le polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

L'invention a aussi pour objet une composition structurée contenant au moins une phase grasse liquide comprenant au moins une huile fluorée, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1 000 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide, la phase grasse liquide et le polyamide formant un milieu physiologiquement acceptable.

De préférence, les chaînes grasses pendantes sont liées à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide du polymère.

En particulier, les chaînes grasses de ce polyamide représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses, et mieux de 50 à 95 %.

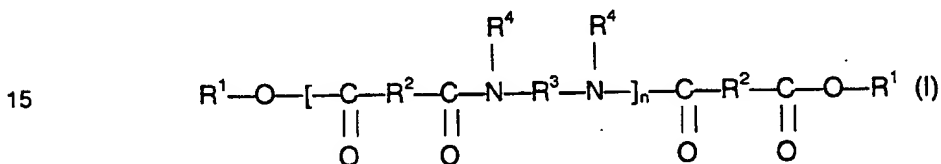
Avantageusement, le polymère structurant et en particulier le polyamide, de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1 000 000 et mieux à 500 000. De préférence, cette masse moléculaire est inférieure ou égale à 100 000 (notamment allant de 1000 à 100 000), en particulier inférieure ou égale à 50 000 (notamment allant de 1000 à 50 000), et plus particulièrement allant de 1000 à 30 000, de préférence de 2000 à 20 000, et mieux de 2000 à 10 000.

Comme polymères structurant préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou des chaînes grasses terminales contenant de 6 à 120 atomes de carbone, en particulier ayant de 12 à 120 atomes de carbone et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, les chaînes grasses terminales étant liées au squelette polyamide par des groupes de liaison notamment ester.

Ces polymères sont de préférence des polymères résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique à au moins 32 atomes de carbone (ayant notamment de 32 à 44 atomes de carbone) avec une diamine ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone).

Le diacide est de préférence un dimère d'acide gras ayant au moins 16 atomes de carbone comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique. La diamine est de préférence l'éthylène diamine, l'hexylène diamine, l'hexaméthylène diamine. Pour les polymères comportant un ou 2 groupements d'acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone et mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :



dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone par exemple de 4 à 24 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R<sup>4</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou à un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sup>4</sup>-N-R<sup>3</sup>, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 10 par exemple, de 1 à 5 et mieux supérieur à 2. De préférence, R<sup>1</sup> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub> et de préférence en C<sub>16</sub> à C<sub>22</sub>. Avantageusement, R<sup>2</sup> peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en C<sub>10</sub> à C<sub>42</sub>. De préférence, 50 % au moins et mieux 75 % des R<sup>2</sup> sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres R<sup>2</sup> sont des groupes hydrogénés en C<sub>4</sub> à C<sub>19</sub> et même en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>. De préférence, R<sup>3</sup> représente un groupe hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>36</sub> ou un groupe polyoxyalkyléné et R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène. De préférence, R<sup>3</sup> représente un groupe hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub>.



Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkényle peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés.

5

Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide est obtenue à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule

10

I) où  $n$  vaut 0, c'est-à-dire un diester.

A titre d'exemple de polymères structurant utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux fabriqués ou vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont

15

vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymère d'un diacide en  $C_{36}$  condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne d'environ 6000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des

20

terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelé aussi alcool cétylstéarylique).

Comme polymère structurant utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique

25

aliphatique et d'un diamine (incluant les composés ayant plus de 2 groupes carbonyle et 2 groupes amine), les groupes carbonyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid 930, 744 ou 1655)

30

ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

35

On peut aussi utiliser les polyamides fabriqués ou vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez® (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 de la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer

40

au document US-A-5500209.

Il est aussi possible d'utiliser des résines de polyamides issues de légumes comme celles décrites dans les brevets US-A-5783657 et US-A-5998570.

Les polymères structurant de la composition de l'invention ont avantageusement une température de ramollissement supérieure à 65°C et mieux supérieure à 70°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, il présente une température de ramollissement inférieur à 150°C, par exemple allant de 70 à 140°C et mieux allant de 80 à 130°C et mieux encore de 80 à 105°C. Ces polymères sont en particulier des polymères non cireux. Le bas point de fusion des polymères structurant de l'invention facilite leur mise en œuvre et limite la dégradation de la phase grasse liquide, contrairement à des polymères ou composés de point de ramollissement plus élevé.

De préférence, les polymères de la composition selon l'invention sont ceux répondant à la formule (I). Ces polymères présentent du fait de leur (s) chaîne (s) grasse (s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

Dans toute la description, les valeurs de température de ramollissement ou de fusion peuvent être déterminées par la méthode D.S.C ("Differential Scanning Calorimetry"); la température de ramollissement ou de fusion correspond alors au pic de fusion et la montée en température est de 5 ou 10°C/min.

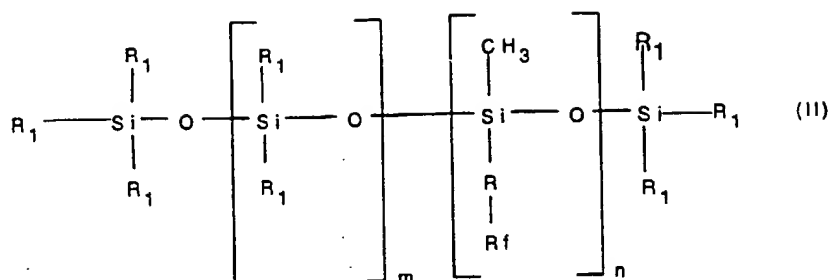
On entend par huile fluorée tout corps gras liquide à température ambiante et pression atmosphérique contenant au moins un atome de fluor. L'huile fluorée peut notamment être une huile fluorée volatile. Elle a de préférence une densité supérieure à environ 1, par exemple supérieure à environ 1,1, notamment supérieure à environ 1,2. Elle peut avoir une pression de vapeur saturante, à 25°C, au moins égale à 50 Pa, par exemple supérieure à 2000 Pa, de préférence supérieure à 4000 Pa.

Avantageusement, l'huile fluorée peut avoir un point d'ébullition (à pression ambiante soit 760 mm de Hg ou 10<sup>5</sup> Pa) être compris entre 20 et 75°C et de préférence entre 25 et 65°C.

Comme huile fluorée, on peut utiliser dans l'invention :

i) les composés fluorosiliconés de formule (II) :

10

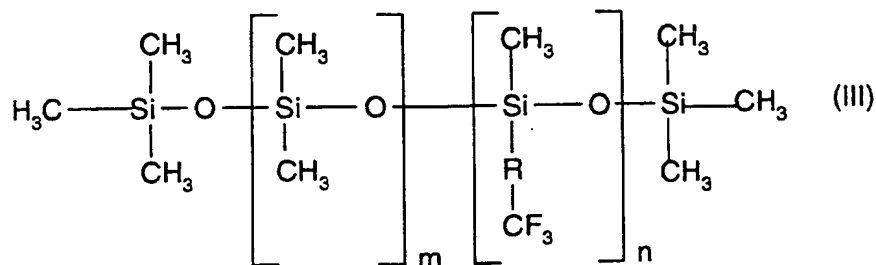


dans laquelle :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupement divalent, méthyle, éthyle, propyle ou butyle,
- Rf représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone en particulier de formule  $-(\text{CF}_2)_q\text{-CF}_3$  avec q entier allant de 0 à 8 et mieux de 0 à 4,
- R<sub>1</sub> représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C1-C20, un radical hydroxyle, un radical phényle,
- m est choisi de 0 à 150, de préférence de 20 à 100, et
- n est choisi de 1 à 300, de préférence de 1 à 100.

De préférence, les groupements R<sub>1</sub> sont identiques et représentent un radical méthyle.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le composé fluorosiliconé utilisé selon l'invention a la formule suivante (III) :

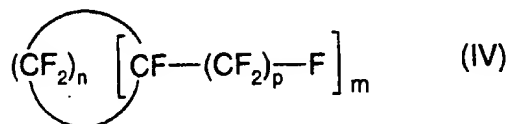


avec

- R représentant un groupement divalent, méthyle, éthyle, propyle ou butyle
- m étant choisi de 0 à 80, et
- n étant choisi de 1 à 30.

De tels composés sont notamment ceux commercialisés par la société Shin Etsu sous les dénominations 'X22-819', 'X22-820', 'X22-821' et 'X22-822' ou encore 'FL-100'.

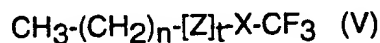
ii) les composés perfluorocycloalkyles de formule (IV) suivante :



dans laquelle n est égal à 4 ou 5, m est égal à 1 ou 2, et p est égal à 1, 2 ou 3 ;  
 5 sous réserve que lorsque m = 2, les groupements ne sont pas nécessairement en alpha l'un par rapport à l'autre.

Parmi les composés de formule (IV), on peut notamment citer le  
 perfluorométhylcyclopentane et le perfluorodiméthylcyclohexane, vendus  
 10 respectivement sous les dénominations de "FLUTEC PC1®" de pression de vapeur  
 de 368 mbar et "FLUTEC PC3®" par la Société BNFL FLUOROCHEMICALS Ltd,  
 ainsi que le perfluorodiméthylcyclobutane ;

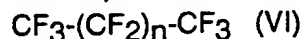
iii) les composés fluoroalkyles ou hétérofluoroalkyles répondant à la formule (V)  
 15 suivante :



dans laquelle t est 0 ou 1 ; n est 0, 1, 2 ou 3 ; X est un radical perfluoroalkyle  
 divalent, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 5 atomes de carbone, et Z représente  
 20 O, S, ou NR, R étant hydrogène, un radical  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  ou  $-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$ , m  
 étant 2, 3, 4 ou 5.

Parmi les composés fluoroalkyles ou hétérofluoroalkyles de formule (V) on peut  
 notamment citer les perfluoropolyéthers tels que le méthoxynonafluorobutane  
 vendu sous la dénomination de "MSX 4518®", "HFE-7100®" par la Société 3M  
 25 et l'éthoxynonafluorobutane vendu sous la dénomination de "HFE-7200®" par la  
 Société 3M.

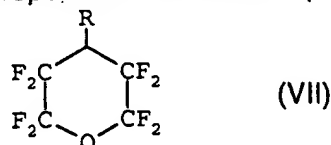
iv) les composés perfluoroalcanes répondant à la formule (VI) suivante :



30 dans laquelle n est 2 à 6.

Parmi les composés perfluoroalcanes de formule (VI) on peut notamment citer le  
 dodécafluoropentane et le tétradécafluorodexane.

v) les dérivés de perfluomorpholine répondant à la formule (VII) suivante :

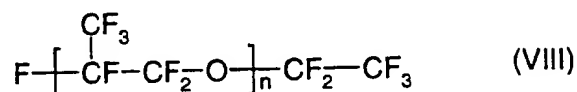


35

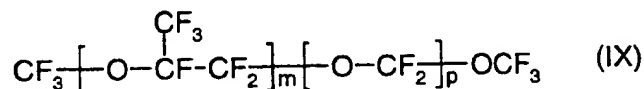
dans laquelle R représente un radical perfluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Parmi les dérivés de perfluoromorpholine de formule (VII), on peut notamment citer la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine et la 4-pentafluoroéthyl perfluoromorpholine.

- 5 vi) les perfluoropolyéthers répondant aux formules (VIII) et (IX) suivantes :



- 10 dans laquelle n est 7 à 30 ; et

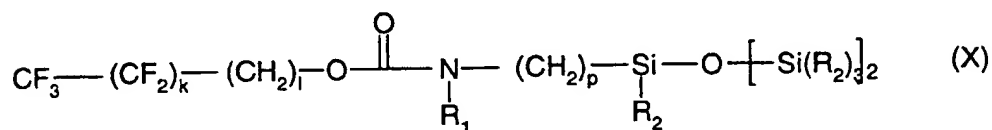


le rapport m/p étant de 20 à 40, et le poids moléculaire allant de 500 à 20000.

- 15 Parmi ces perfluoropolyéthers de formules (VIII) et (IX), on peut respectivement citer celui vendu sous la dénomination de "FLUORTRESS LM36®" par la Société DUPONT, et ceux vendus sous la dénomination générale de "FOMBLIN" par la Société MONTEFLUOS par exemple FOMBLIN HC R®.

- 20 On peut également utiliser les perfluoropolyéthers cités dans la demande EP-A-641194 dont le contenu est incorporé, à titre de référence, dans la présente demande.

- vii) les composés fluoro-siliconés répondant à la formule (X) suivante :



25

dans laquelle k est 1 à 17, l est 1 à 18, p est 1 à 6, et R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>2</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou le radical -OSi(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, et R<sub>3</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

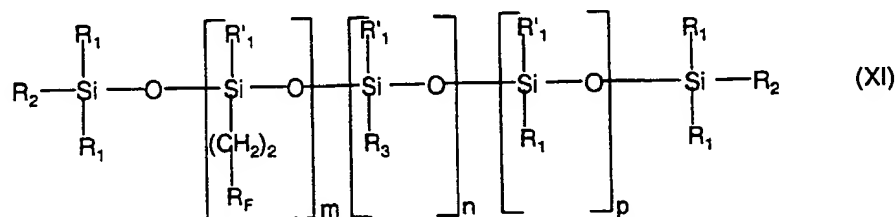
30

Parmi les composés répondant à la formule (IV), on peut notamment citer :

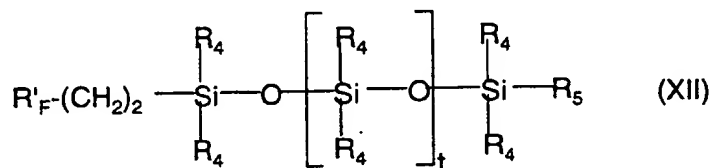
- 35 - le N-(-2-F-octyl-éthoxy-carbonyl)-3-aminopropyl bis(triméthylsiloxyméthylsilane),  
 - le N-(-2-F-hexyl-éthoxy-carbonyl)-3-aminopropyl bis(triméthylsiloxyméthylsilane),  
 - le N-(-2-F-butyl-éthoxy-carbonyl)-3-aminopropyl bis(triméthylsiloxyméthylsilane),

- le N-(-2-F-octyl-éthylloxycarbonyl)-3-aminopropyl tris(triméthylsiloxysilane),
- le N-(-2-F-hexyl-éthylloxycarbonyl)-3-aminopropyl tris(triméthylsiloxysilane), et
- le N-(-2-F-butyl-éthylloxycarbonyl)-3-aminopropyl tris(triméthylsiloxysilane).

- 5 viii) les alkylsilicones fluorées répondant à l'une des formules (XI) et/ou (XII) suivantes :



- dans laquelle  $\text{R}_1$  et  $\text{R}'_1$  représentent indépendamment un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle,
- 10  $\text{R}_2$  représente  $\text{R}_1$ ,  $-\text{OH}$ , ou  $-(\text{CH}_2)_f-\text{R}_F$ ,  $f$  étant un nombre entier allant de 0 à 10,
- $\text{R}_3$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 6 à 22 atomes de carbone,
- $\text{R}_F$  représente un radical de formule  $-(\text{CF}_2)_q-\text{CF}_3$ ,  $q$  étant un nombre entier allant de 0 à 10,
- 15  $m$  et  $n$  représentent un nombre entier allant de 1 à 50, et
- $p$  représente un nombre entier allant de 0 à 2000,



- dans laquelle :
- $\text{R}_4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical phényle,
- 20  $\text{R}_5$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 6 à 22 atomes de carbone, ou un radical phényle,
- $\text{R}'_F$  représente un radical de formule  $-(\text{CF}_2)_s-\text{CF}_3$ ,  $s$  étant un nombre entier allant de 0 à 15, et
- 25  $t$  représente un nombre entier allant de 1 à 2000.

Selon un mode de réalisation particulier des compositions cosmétiques selon l'invention l'alkylsilicone fluorée répond à la formule (XI) dans laquelle :

- $\text{R}_1$ ,  $\text{R}'_1$  et  $\text{R}_2$  représentent le radical méthyle,
- 30  $\text{R}_3$  représente un radical alkyle linéaire ayant de 6 à 22 atomes de carbone,
- $m$  et  $n$  sont des nombres entiers allant de 1 à 20, et
- $q$  est un nombre entier allant de 0 à 3 (exemple 1, 2 ou 3).

Selon un autre mode de réalisation des compositions selon l'invention l'alkylsilicone fluorée répond à la formule (XII) dans laquelle :

$R_4$  représente le radical méthyle,

5  $R_5$  représente un radical alkyle linéaire, ayant de 6 à 22 atomes de carbone, et  $s$  représente un nombre entier allant de 1 à 13 (exemple 1, 2 ou 3).

Les alkylsilicones fluorées telles que définies ci-dessus sont des composés connus qui ont été décrits notamment dans le brevet US-5,473,038.

10 On peut également utiliser comme huiles fluorées les fluorohydrocarbures cités dans la demande EP-A-609132 dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la présente demande.

De préférence, l'huile fluorée est une silicone fluorée. Cette huile est notamment  
15 un composé de formule II ou XI et mieux de formule III ou de formule XI avec  $R_1 = R'_1 = R_2 =$  méthyle,  $m$  et  $n$  sont des nombres de 1 à 20 et  $q$  un nombre de 0 à 3 ou encore un perfluoropolyéther de formule (V).

L'huile fluorée peut être présente dans la composition selon l'invention en une  
20 teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 30 % en poids, et mieux allant de 3 % à 15 % en poids.

Avantageusement, le polymère peut être associé à au moins un composé  
25 amphiphile liquide et non volatil à température ambiante, de valeur de balance hydrophile/lipophile (HLB) inférieure à 12 et notamment allant de 1 à 8 et de préférence de 1 à 5. Selon l'invention, on peut utiliser un ou plusieurs composés amphiphiles. Ces composés amphiphiles ont pour but de renforcer les propriétés structurantes du polymère à hétéroatome, de faciliter la mise en œuvre du  
30 polymère et d'améliorer la capacité à déposer du stick.

Selon l'invention, la composition peut avoir une dureté allant de 20 à 2 000 gf en particulier de 20 à 1 500 gf et mieux de 20 à 900 gf, par exemple de 50 à 600 gf ou encore mieux de 150 à 450 gf. Cette dureté peut être mesurée selon une  
35 méthode de pénétration d'une sonde dans ladite composition et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple TA-XT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en ébonite de 5 mm de haut et 8 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons de la dite composition. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon de composition à une pré-vitesse  
40 de 2mm/s puis à une vitesse de 0,5 mm/s et enfin à une post-vitesse de 2mm/s, le déplacement total étant de 1mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum. L'erreur de mesure est de +/- 50 gf.

- La dureté peut aussi être mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre, qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 8,1 mm et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100mm/minute. Elle est exprimée comme
- 5 la force de cisaillement (exprimée en gramme force) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions. Selon cette méthode la dureté d'une composition en stick selon l'invention va de 30 à 300 gf, et mieux de 30 à 250 gf, notamment de 30 à 180 gf, de préférence de 30 à 150 gf et par exemple de 30 à 120 gf.
- 10 La dureté de la composition selon l'invention est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention résiste bien aux chocs.
- 15 Selon l'invention, la composition sous forme de stick a le comportement d'un solide élastique déformable et souple, conférant à l'application une douceur élastique remarquable. Les compositions en stick de l'art antérieur n'ont pas cette propriété d'élasticité et de souplesse.
- 20 Le ou les composés amphiphiles utilisables dans la composition de l'invention comprennent une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone notamment, de 18 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone. De préférence, la partie polaire de ce ou ces composés amphiphiles est
- 25 le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins 2 motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés. En particulier, le composé amphiphile est un ester choisi parmi les hydro-xystéarates, les oléates, les iso-stéarates du glycérol, du sorbitan ou du
- 30 méthylglucose ou encore les alcools gras ramifiés en C<sub>12</sub> à C<sub>26</sub> comme l'octyldodécanol et leurs mélanges. Parmi ces esters, on préfère les monoesters et les mélanges de mono- et de di-esters.
- 35 Le taux d'huile fluorée, celui du polymère à hétéroatome, et éventuellement celui du composé amphiphile sont choisis selon la dureté de gel désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère et éventuellement de composé amphiphile doivent être telles qu'elles permettent l'obtention d'un stick délitale. En pratique, la quantité de polymère représente de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %. La quantité de
- 40 composé amphiphile représente en pratique de 0,1 % à 35 % du poids total de la composition et mieux de 1 % à 15 %, s'il est présent.



La phase grasse liquide de la composition selon l'invention peut comprendre une huile additionnelle, différente de l'huile fluorée décrite précédemment (l'huile additionnelle est donc une huile non fluorée). En particulier, l'huile additionnelle peut être une huile volatile ou une huile non volatile.

5

Avantageusement, la phase grasse liquide de la composition contient plus de 30 % par exemple, plus de 40 % d'huile(s) liquide(s) ayant un groupement similaire à celui des motifs à hétéroatome et mieux de 50 à 100 %. En particulier, la phase grasse liquide structurée par un squelette de type polyamide contient  
10 une quantité majoritaire, à savoir supérieure à 30 % voire 40 % du poids total de la phase grasse liquide et mieux de 50 à 100 %, d'huile ou mélange d'huiles liquides apolaires, et plus spécialement d'huile(s) hydrocarbonée(s). Par huile hydrocarbonée, on entend au sens de l'invention, une huile comportant essentiellement des atomes de carbone et d'hydrogène avec éventuellement un  
15 ou plusieurs groupes hydroxyle, ester ou éther.

Pour une phase grasse liquide structurée par un polymère comportant un squelette en partie siliconée, cette phase grasse contient de préférence plus de 30 % par exemple plus de 40% du poids total de la phase grasse liquide et mieux  
20 de 50 à 100 %, d'huile ou mélange d'huiles liquides siliconées, par rapport au poids total de la phase grasse liquide. En particulier, ces huiles siliconées sont des huiles fluoro-siliconées.

Pour une phase grasse liquide structurée par un polymère apolaire du type hydrocarboné, cette phase grasse contient avantageusement plus de 30 % en  
25 poids, par exemple plus de 40 % en poids et mieux de 50 à 100 %, d'huile ou mélange d'huiles apolaires liquides, notamment hydrocarbonées, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

30 En particulier, les huiles polaires additionnelles de l'invention sont :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de  
35 germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des  
40 acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;

- les huiles de synthèse ou esters de synthèse de formule  $R_5COOR_6$  dans laquelle  $R_5$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_6$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_5 + R_6$  soit  $\geq$  10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique ;
- les acides gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique ;
- leurs mélanges.

Les huiles additionnelles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatils ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ); les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, des diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale comme les huiles de paraffine, volatiles (isoparaffines ou isododécane) ou non volatiles, et ses dérivés, la vaseline, la lanoline liquide, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parléam, le squalane ; et leurs mélanges.

De préférence, les huiles additionnelles sont des huiles apolaires et plus spécialement une huile ou un mélange d'huiles du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies en particulier parmi les hydrocarbures notamment les alcanes comme l'huile de parléam, les isoparaffines comme l'isododécane et le squalane et leurs mélanges. Avantageusement, ces huiles sont associées à une ou plusieurs huiles de silicones phénylées.

De préférence, la phase grasse liquide contient, au moins une huile additionnelle non volatile choisie en particulier parmi les huiles hydrocarbonées d'origine minérale, végétale ou synthétique, les esters ou éthers de synthèse, les huiles de silicone et leurs mélanges.

La phase grasse liquide totale représente, en pratique, de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 10 à 80 % et mieux de 20 à 75 %.

La phase grasse liquide de la composition selon l'invention contient, en outre, au moins une huile additionnelle volatile, différente des huiles fluorées décrites précédemment, à savoir une ou plusieurs huiles volatiles appelées aussi solvants volatils.

5

Par "solvant ou huile volatil", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau ou des lèvres en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants volatils de l'invention sont des solvants organiques et notamment des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de  $10^{-3}$  à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieur à 0,03 mm de Hg (4 Pa) et par exemple supérieure à 0,3 mm de Hg (40 Pa).

15

Selon l'invention, ces solvants ou huiles volatils facilitent, notamment, l'application de la composition sur la peau, les lèvres ou les phanères. Ces solvants ou huiles peuvent être des solvants hydrocarbonés, des solvants siliconés comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy pendants ou en bout de chaîne siliconée ou un mélange de ces solvants. De préférence, ces solvants ne sont pas des alcools à au moins 7 atomes de carbone.

20

Comme solvant ou huile volatil utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles de silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 cSt et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

25

30

Comme autre solvant ou huile volatil utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges et notamment les alcanes ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en  $C_8$ - $C_{16}$ , l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  comme le néopentanoate d'iso-hexyle et leurs mélanges. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

35

40

De préférence, on utilise l'isododécane (Permetyls 99 A), les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> (Isoparis L, E, H), leurs mélanges, éventuellement associés au décaméthyl tétrasiloxane.

- 5 Les huiles additionnelles, notamment les huiles additionnelles volatiles, représentent notamment un taux massique de 5 à 97,5 % par rapport au poids total de la composition, de préférence de 10 à 75 % et mieux de 15 à 45 %. De façon générale, la quantité de solvant volatil est utilisée en une quantité suffisante pour obtenir des propriétés de sans transfert. Cette quantité sera adaptée par  
10 l'homme du métier en fonction de l'intensité des propriétés de sans transfert recherchée.

- La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi notamment parmi les matières  
15 colorantes, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les charges, les cires, les produits pâteux ou visqueux à température ambiante, les neutralisants, les polymères liposolubles ou dispersibles dans le milieu, les actifs cosmétiques ou dermatologiques ayant un effet bénéfique sur la peau, les lèvres et les phanères comme par exemple des émollients, des  
20 hydratants, des vitamines (A, C, D, E, F), des acides gras essentiels, des filtres solaires, les dispersants comme l'acide poly(12-hydroxystéarique), et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 20% (notamment de 0,01 à 20 %) du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10%. Avantageusement, la composition contient au moins un actif  
25 cosmétique ou dermatologique.

- La composition de l'invention peut, en outre contenir comme additif une phase aqueuse contenant de l'eau éventuellement épaissie ou gélifiée par un épaississant ou un gélifiant de phase aqueuse et éventuellement des composés  
30 miscibles à l'eau. L'eau peut représenter de 0,5 à 50 % et mieux de 1 à 30 %, du poids total de la composition.

- Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés  
35 avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

- La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition teintée ou non, dermatologique ou de soin des matières kératiniques  
40 comme la peau, les lèvres et/ou les phanères, sous forme d'une composition de protection solaire ou d'hygiène corporelle notamment sous forme de produit déodorant ou démaquillant sous forme de stick. Elle peut notamment être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres,

protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux).

5 La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage de la peau, en particulier un fond de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des  
10 phanères comme les ongles, les cils en particulier sous forme d'un mascara pain, les sourcils et les cheveux notamment sous forme de crayon, ou de vernis à ongles gélifiés.

15 Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur, de toucher et de goût agréables.

20 Avantageusement, la composition contient au moins un actif cosmétique et/ou un actif dermatologique et/ou au moins une matière colorante. Grâce à l'association d'au moins un solvant volatil et d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne inférieure à 1 000 000 par exemple inférieure à 500 000 et mieux  
25 inférieure ou égale à 100 000, tels que défini précédemment, on obtient un piégeage des actifs et des matières colorantes présents dans la composition, permettant de les maintenir là où ils ont été appliqués, à savoir les lèvres, la peau ou les phanères comme les fibres kératiniques, après évaporation du ou des solvants volatils, et de limiter leur transfert ou redépôt sur un support différent de  
30 celui sur lequel ils ont été appliqués.

35 La matière colorante selon l'invention peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacrés (ou pigments nacrés) habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 0,5 à 40 % et mieux de 5 à 30 %, si elle est présente. Dans le cas d'une composition sous forme de poudre libre ou compactée, la quantité de matière colorante sous forme de particules solides non solubles dans le milieu (nacres  
40 et/ou pigments) peut aller jusqu'à 90 % du poids total de la composition.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le

DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Ils peuvent représenter de 0,1 à 20 % du poids de la compositions et mieux de 0,1 à 6 %.

5 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base  
10 de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0,1 à 50 %, de préférence de 0,5 à 40 % et mieux de 2 à 30 % du poids total de la composition, s'ils sont présents.

15 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0,1 à 20 % du poids total de  
20 la composition et mieux de 0,1 à 15 %, s'ils sont présents. Les pigments nacrés peuvent être ou non traités.

De préférence, la composition contient des pigments, nacrés ou non.

25 La composition peut éventuellement contenir une ou plusieurs cires pour améliorer la structuration sous forme de stick, bien que cette forme rigide puisse être obtenue en l'absence de cire. Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à  
30 40°C et mieux supérieure à 45°C pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. La taille des cristaux est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition un aspect trouble, plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange  
35 homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. C'est cette recristallisation dans le mélange qui est responsable de la diminution de la brillance dudit mélange. Aussi, avantageusement la composition contient peu ou pas de cire, et notamment moins de 5 % de cire.

40 Les cires, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique ; elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila,

d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C et mieux à 45°C, les cires de silicone comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 40°C et mieux à 45°C.

Avantageusement, la composition de l'invention contient, en outre, au moins un polymère liposoluble ou dispersible dans le milieu présentant notamment un poids moléculaire moyen de 500 à 1 000 000 et mieux de 5 000 à 15 000. Ce ou ces polymères liposolubles contribuent notamment à augmenter la viscosité et/ou améliorer la tenue du film. Ces polymères liposolubles présentent avantageusement une température de ramollissement au plus égale à 30° C.

A titre d'exemple de polymères liposolubles utilisables dans l'invention, on peut citer : les polyalkylènes, notamment le polybutène, les poly(méth)acrylates, les alkylcelluloses avec un radical alkyl linéaire ou ramifié, saturé ou non en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les polymères siliconés compatibles avec la phase grasse ainsi que les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et leurs mélanges.

De préférence, on utilise les copolymères de la vinylpyrrolidone, les copolymères d'alcène en C<sub>2</sub> à C<sub>30</sub> et mieux en C<sub>3</sub> à C<sub>22</sub>, et leurs associations. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

De façon préférentielle, non seulement pour les propriétés de tenue mais aussi de toucher et de consistance du film, on utilise le copolymère PVP/hexadécène ayant un poids moléculaire moyen de 7000 à 7500 ou encore le PVP/eicosène ayant un poids moléculaire moyen de 8000 à 9000.

Les polymères liposolubles ou dispersibles de la composition de l'invention sont avantageusement utilisés dans une quantité de 0,01 % à 20 % (en matière active) du poids total de la composition et mieux de 1 % à 10 %, s'ils sont présents.

La composition selon l'invention contient, en outre, avantageusement au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par « corps gras pâteux » au

- sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C et mieux de 25 à 40°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 180, équipé d'un mobile tournant à 240 min<sup>-1</sup> pour une alimentation en courant à 60 Hz ou à 200 min<sup>-1</sup> pour une alimentation en courant à 50 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.
- 10 Selon l'invention, on utilise un ou plusieurs corps gras pâteux. De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés et/ou fluorés ; il peut aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés. Dans le cas d'un mélange de
- 15 différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés en proportion majoritaire.

- Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et mieux de 30 à 40°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin
- 20
- 25
- 30 hydrogénée, tels que le « THIXINR » de Rheox.

- On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C et mieux de 25 à 40°C, comme les stearyl diméthicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.
- 35

- Le ou les corps gras pâteux peuvent être présents à raison de 0,1 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence à raison de 1-45% en poids et encore plus préférentiellement à raison de 2-30% en poids, dans la composition, s'ils sont présents.
- 40



La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de ramollissement, à y ajouter le ou les composés amphiphiles, les huiles non volatiles dont les huiles fluorées non volatiles, les matières colorantes et les additifs puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire, transparente. On ajoute alors, au mélange obtenu, après abaissement de la température le ou les solvants volatils. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou directement dans les articles de conditionnement (boîtier ou coupelle notamment).

L'invention a encore pour objet une composition de rouge à lèvres en stick contenant au moins une phase grasse liquide continue comprenant au moins une huile fluorée, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polymère non cireux conférant à la composition l'aspect d'un solide déformable, élastique, de dureté allant de 30 à 300 gf (mesurée selon la méthode du fil à couper le beurre décrite précédemment), en l'absence de cire.

Avantageusement cette composition de rouge à lèvres en stick contient un additif choisi parmi les composés gras pâteux à température ambiante, les polymères liposolubles et leurs mélanges, tels que définis précédemment. Le polymère non cireux est de préférence un polymère dont le squelette comporte des motifs hydrocarbonés à hétéroatome, tel que défini précédemment, ayant notamment une masse moléculaire inférieure à 100 000.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de l'association d'au moins une phase grasse liquide contenant une huile fluorée et d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 1 000 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, pour diminuer le transfert et/ou le dépôt de traces d'un film de ladite composition, appliqué sur les matières kératiniques, sur un support mis au contact dudit film et/ou augmenter la tenue dudit film et/ou obtenir un film non collant. Ce film est, en outre, brillant et/ou

confortable. Cette association contient avantageusement une huile additionnelle volatile.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition est sous forme bi-produit et plus spécialement de stick bi-produit. Chaque produit peut être appliqué séparément sur les matières kératiniques et notamment la peau ou les lèvres ou bien l'un après l'autre afin de former un soin ou maquillage bi-couche, avec des propriétés adaptées au choix de l'utilisatrice. Ainsi, on peut obtenir en monocouche un film notamment de maquillage, brillant, confortable ou un film non collant sans transfert ou en bi-couche, un film de bonne tenue dans le temps, brillant, non collant et confortable.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les quantités sont données en pourcentage massique.

15

### Exemple 1 : Rouge à lèvres

#### Phase A

. Uniclear 100	18 %
. silicone fluorée (X22819 de Shin Etsu)	5 %
20 . Huile de ricin	2 %
. Iso-paraffine hydrogénée	4 %
. Isononanoate d'isononyle	4 %
. Phényl triméthylsiloxyl trisiloxane	8 %
. Copolymère vinylpyrrolidone / 1-eicosène	2 %

25

#### Phase B

. Pigments (oxyde de fer)	10 %
. Iso-paraffine hydrogénée	5 %
. Lanoline liquide	5 %
30 . Acide poly(12-hydroxystéarique) (Solsperse 21 000 de Avecia)	2 %

#### Phase C

. Isododécane	25 %
35 . Décaméthyl tétrasiloxane	10 %

La phase pigmentaire (B) est broyée à l'aide d'un broyeur tri-cylindre et introduite dans la phase huileuse A préalablement chauffée à 100°C jusqu'à homogénéisation complète du mélange. On ajoute ensuite la phase volatile C dans le mélange précédant ramené à 85°C. L'ensemble est laissé en contact pendant 10 min puis coulé dans des moules de rouge à lèvres. On obtient alors un stick bi-produit. En effet, les sticks obtenus présentent deux parties : une extrémité supérieure colorée brillante qui dépose un film coloré brillant sur les

40

lèvres et une extrémité inférieure qui dépose sur les lèvres un film non collant et sans transfert. De plus, le stick n'exsude pas à température ambiante (25°C) pendant au moins 2 mois.

- 5 On peut effectuer ainsi avec le même stick et au choix de l'utilisatrice, 3 types de maquillage différents : un maquillage sans transfert monocouche, un maquillage brillant monocouche ou un maquillage bi-couche. La couche de base, en contact avec les lèvres, est en particulier la couche non collante sans transfert, et la couche supérieure, appliquée sur la couche de base est la couche brillante. On  
10 peut aussi inverser l'ordre des deux couches. Le maquillage final obtenu est de bonne tenue, confortable, non collant et brillant.

### **Exemple 2 : Rouge à lèvres**

#### *Phase A*

15	. Uniclear 100	18	%
	. Huile de ricin	8	%
	. Iso-paraffine hydrogénée	5	%
	. Isononanoate d'isononyl	5	%
	. Phényl triméthylsiloxyl trisiloxane	8	%
20	. Copolymère vinylpyrrolidone / 1-eicosène	2	%

#### *Phase B*

	. Pigments (oxyde de fer)	10	%
	. Iso-paraffine hydrogénée	5	%
25	. Lanoline liquide	5	%
	. Acide poly(12-hydroxystéarique) (Solsperse 21 000 de Avecia)	2	%

#### *Phase C*

30	. Nonafluorométhoxybutane	5	%
	. Isododécane	22	%
	. Décaméthyl tétrasiloxane	5	%

- 35 La phase pigmentaire (B) est broyée à l'aide d'un broyeur tri-cylindre et introduite dans la phase huileuse A préalablement chauffée à 100°C jusqu'à homogénéisation complète du mélange. On ajoute ensuite la phase volatile C dans le mélange précédant ramené à 85°C. L'ensemble est laissé en contact pendant 10 min puis coulé dans des moules de rouge à lèvres.

- 40 On obtient encore un stick bi-produit, avec une extrémité supérieure colorée brillante et une extrémité inférieure non collante et sans transfert. On peut alors effectuer 3 types de maquillage en monocouche ou bi-couche. De plus le stick bi-produit n'exsude pas à température ambiante pendant au moins 2 mois.

**Exemple 3 : Rouge à lèvres***Phase A*

	. Uniclear 100	18 %
5	. silicone fluorée (X22819 de Shin Etsu)	5 %

*Phase B*

	. Pigments (oxyde de fer)	10 %
	. Acide poly(12-hydroxystéarique)	1,3 %
10	(Solsperse 21 000 de Avecia)	

*Phase C*

	. Parléam	13,8 %
	. Isononanoate d'isononyle	qsp 100 %
15		

Le rouge à lèvres est préparé comme aux exemples 1 et 2.

On obtient, ici, des sticks mono-produit qui déposent un film brillant, non collant et non-transfert. Les sticks n'exsudent pas à température ambiante pendant au moins 2 mois.

20

## REVENDEICATIONS

1. Composition structurée contenant au moins une phase grasse liquide  
5 comprenant au moins une huile fluorée, la phase grasse liquide étant structurée  
par au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou  
égale à 1 000 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de  
répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b)  
10 éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne  
grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de  
carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, la phase grasse liquide et le  
polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.
2. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la  
15 masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure ou égale à 500 000  
et mieux inférieure ou égale à 100 000.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du polymère comportent un  
20 atome d'azote.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le  
fait que les motifs à hétéroatome sont des groupes amides.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le  
fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des  
motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le  
30 fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des  
motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le  
fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins  
35 desdits hétéroatomes.
8. Composition structurée contenant au moins une phase grasse liquide  
comprenant au moins une huile fluorée, la phase grasse liquide étant structurée  
par au moins un polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure  
40 ou égale à 1 000 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs  
répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou  
au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de  
6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide, la phase grasse  
liquide et le polyamide formant un milieu physiologiquement acceptable.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la masse molaire moyenne du polymère est inférieure ou égale à 500 000 et mieux inférieure ou égale à 100 000.

5

10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

10

11. Composition selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

15

12. Composition selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.

20

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne en poids va de 1 000 à 30 000, et mieux de 2 000 à 10 000.

25

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes de liaison.

30

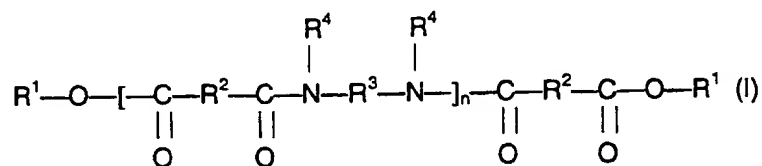
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les groupes de liaison sont des groupes ester.

16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

35

17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :

40



dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant

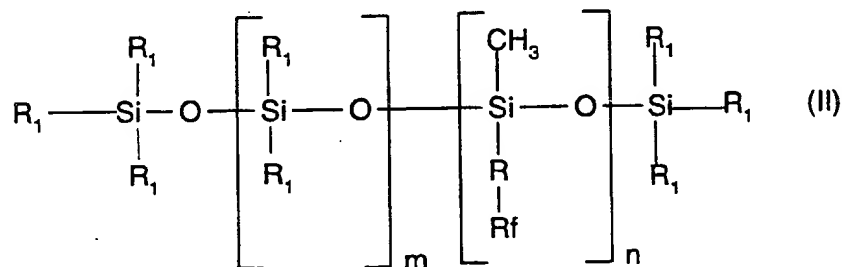
au moins 4 atomes de carbone;  $R^2$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R^2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$ ;  $R^3$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4-N-R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

18. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que  $R^1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ .

19. Composition selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisée par le fait que  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.

20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère représente de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est un composé fluorosiliconé de formule (II) :



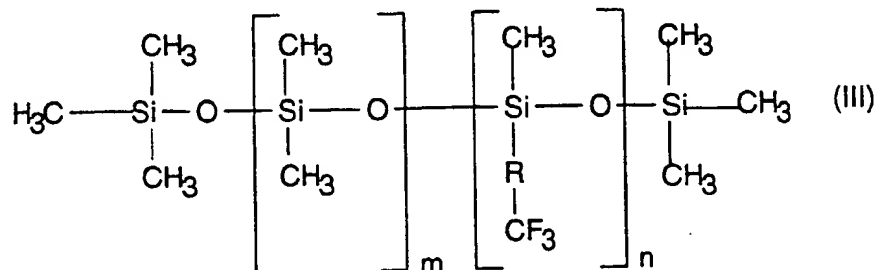
25

dans laquelle :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle,
- 30 -  $R_f$  représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,
- $R_1$  représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , un radical hydroxyle, un radical phényle,
- m est choisi de 0 à 150, de préférence de 20 à 100, et
- 35 - n est choisi de 1 à 300, de préférence de 1 à 100.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que les groupements  $R_1$  sont identiques et représentent un radical méthyle.

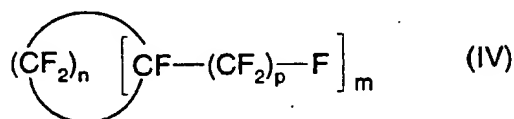
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est un composé fluorosiliconé de formule suivante (III) :



avec

- R représentant un groupement divalent, méthyle, éthyle, propyle ou butyle
- m étant choisi de 0 à 80, et
- n étant choisi de 1 à 30.

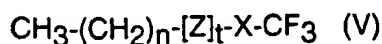
24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisi parmi les perfluorocycloalkyles de formule (IV) suivante :



dans laquelle n est égal à 4 ou 5, m est égal à 1 ou 2, et p est égal à 1, 2 ou 3 ; sous réserve que lorsque  $m = 2$ , les groupements ne sont pas nécessairement en alpha l'un par rapport à l'autre.

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi le perfluorométhylcyclopentane, le perfluorodiméthylcyclobutane.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi les composés fluoroalkyles ou hétérofluoroalkyles répondant à la formule (V) suivante :



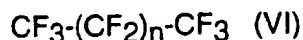
dans laquelle t est 0 ou 1 ; n est 0, 1, 2 ou 3 ; X est un radical perfluoroalkyle divalent, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 5 atomes de carbone, et Z représente



O, S, ou NR, R étant hydrogène, un radical  $-(CH_2)_n-CH_3$  ou  $-(CF_2)_m-CF_3$ , m étant 2, 3, 4 ou 5.

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi le méthoxynonafluorobutane et l'éthoxynonafluorobutane.

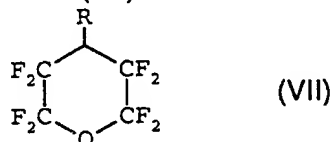
28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi les composés perfluoroalcanes répondant à la formule (VI) suivante :



dans laquelle n est 2 à 6.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi le dodécafluoropentane et le tétradécafluorodexane.

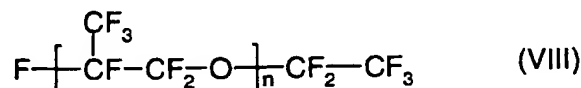
30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi les dérivés de perfluoromorpholine répondant à la formule (VII) suivante :



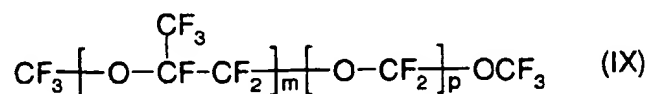
dans laquelle R représente un radical perfluoroalkyle en  $C_1-C_4$ .

31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine et la 4-pentafluoroéthyl perfluoromorpholine.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi les perfluoropolyéthers répondant aux formules (VIII) et (IX) suivantes :

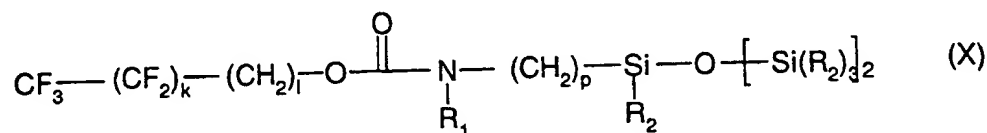


dans laquelle n est 7 à 30 ; et



le rapport m/p étant de 20 à 40, et le poids moléculaire allant de 500 à 20000.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi les composés fluoro-siliconés répondant à la formule (X) suivante :

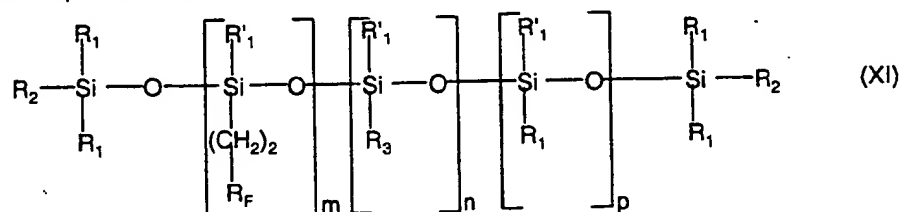


- dans laquelle k est 1 à 17, l est 1 à 18, p est 1 à 6, et R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>2</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou le radical -OSi(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, et R<sub>3</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi :

- le N-(-2-F-octyl-éthoxy-carbonyl)-3-aminopropyl bis(triméthylsiloxy)méthylsilane,
- le N-(-2-F-hexyl-éthoxy-carbonyl)-3-aminopropyl bis(triméthylsiloxy)-méthylsilane,
- le N-(-2-F-butyl-éthoxy-carbonyl)-3-aminopropyl bis(triméthylsiloxy)-méthylsilane,
- le N-(-2-F-octyl-éthoxy-carbonyl)-3-aminopropyl tris(triméthylsiloxy)silane,
- le N-(-2-F-hexyl-éthoxy-carbonyl)-3-aminopropyl tris(triméthylsiloxy)silane,
- le N-(-2-F-butyl-éthoxy-carbonyl)-3-aminopropyl tris(triméthylsiloxy)silane.

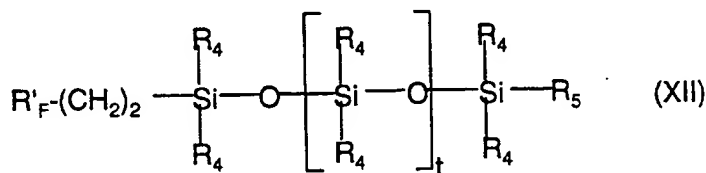
35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi les alkylsilicones fluorées répondant à la formule (XI) suivante :



- dans laquelle R<sub>1</sub> et R'<sub>1</sub> représentent indépendamment un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, R<sub>2</sub> représente R<sub>1</sub>, -OH, ou -(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>-R<sub>F</sub>, f étant un nombre entier allant de 0 à 10, R<sub>3</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 6 à 22 atomes de carbone, R<sub>F</sub> représente un radical de formule -(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-CF<sub>3</sub>, q étant un nombre entier allant de 0 à 10, m et n représentent un nombre entier allant de 1 à 50, et p représente un nombre entier allant de 0 à 2000.

36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que  $R_1$ ,  $R'_1$  et  $R_2$  représentent le radical méthyle,  $R_3$  représente un radical alkyle linéaire ayant de 6 à 22 atomes de carbone, m et n sont des nombres entiers allant de 1 à 20, et q est un nombre entier allant de 0 à 3.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est choisie parmi les alkylsilicones fluorées répondant à la formule (XII) suivante :



dans laquelle :

- $R_4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical phényle,  
 $R_5$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 6 à 22 atomes de carbone, ou un radical phényle,  
 $R'_F$  représente un radical de formule  $-(CF_2)_s-CF_3$ , s étant un nombre entier allant de 0 à 15, et  
t représente un nombre entier allant de 1 à 2000.

38. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que  $R_4$  représente le radical méthyle,  $R_5$  représente un radical alkyle linéaire, ayant de 6 à 22 atomes de carbone, et s représente un nombre entier allant de 1 à 13.
39. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile fluorée est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 1 % à 30 % en poids, et mieux de 3 % à 15 % en poids.
40. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile additionnelle, différente de ladite huile fluorée.
41. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins une huile additionnelle volatile.
42. Composition selon la revendication 41, caractérisée par le fait que l'huile additionnelle volatile est choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

43. Composition selon la revendication 41 ou 42, caractérisée par le fait que l'huile additionnelle volatile est choisie parmi les alcanes ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$ , les esters ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  et leurs mélanges.
- 5 44. Composition selon l'une des revendications 39 à 42, caractérisée par le fait que le l'huile additionnelle volatile est choisie parmi les isoparaffines en  $C_8$ - $C_{16}$ , l'isododécane et leurs mélanges.
- 10 45. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide contient, en outre, au moins une huile additionnelle non volatile, différente de la dite huile fluorée.
- 15 46. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide contient, en outre, au moins une huile additionnelle non volatile choisie parmi les huiles hydrocarbonées d'origine minérale, végétale ou synthétique, les esters ou éthers de synthèse, les huiles de silicone et leurs mélanges.
- 20 47. Composition selon l'une des revendications 40 à 46, caractérisée par le fait que l'huile additionnelle, volatile ou non volatile, représente un taux massique de 5 à 97,5 %, de préférence de 10 à 75 % et mieux de 15 à 45 %.
- 25 48. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide contient au moins 30 % du poids total de la phase grasse liquide d'huile apolaire et mieux de 50 à 100 % du poids total de la phase grasse liquide.
- 30 49. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide représente de 5 à 99 % du poids total de la composition et mieux de 20 à 75 %.
- 35 50. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage des matières kératiniques.
51. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins une matière colorante.
- 40 52. Composition selon la revendication 51, caractérisée par le fait que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacrés et leurs mélanges.

53. Composition selon la revendication 51 ou 52, caractérisée par le fait que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 30 %.
- 5 54. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif choisi parmi l'eau, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les charges, les cires, les composés gras pâteux à température ambiante, les neutralisants, les polymères liposolubles ou dispersibles dans le milieu, les actifs cosmétiques ou  
10 dermatologiques, les dispersants, et leurs mélanges.
55. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère liposoluble ou dispersible dans le milieu choisi parmi les copolymères de la vinylpyrrolidone, les copolymères  
15 d'alcène en C<sub>3</sub> à C<sub>22</sub> et leurs associations.
56. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'un gel rigide, et notamment de stick anhydre.
- 20 57. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit déodorant ou démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne, de shampoing, d'après shampoing, de protection solaire, de produit de soin du  
25 visage ou du corps, de vernis à ongles.
58. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'un stick de dureté allant de 30 à 300 gf.
- 30 59. Composition de rouge à lèvres en stick contenant au moins une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile fluorée, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polymère non cireux conférant à la composition l'aspect d'un solide déformable élastique de dureté allant de 30 à 300 gf, en l'absence de cire.
- 35 60. Composition selon la revendication 59, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les composés gras pâteux à température ambiante, les polymères liposolubles et leurs mélanges.
- 40 61. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.

62. Utilisation d'une phase grasse liquide contenant une huile fluorée et d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 1 000 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, pour diminuer le transfert et/ou le dépôt de traces d'un film de ladite composition, appliqué sur les matières kératiniques, sur un support mis au contact dudit film, et/ou augmenter la tenue dudit film, et/ou obtenir un film non collant.
63. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère est un polyamide comportant des groupements terminaux à groupe ester comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 10 à 42 atomes de carbone.
64. Composition selon l'une des revendications 1 à 59, caractérisée en ce qu'elle est sous forme "bi-produit".

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 02/00194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/027 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 24887 A (THE MENNEN COMPANY) 21 September 1995 (1995-09-21) page 29, line 28 -page 31, line 9 & US 5 500 209 A 19 March 1996 (1996-03-19) cited in the application	1-19,60, 61
<del>A</del>	EP 0 923 928 A (L'OREAL) 23 June 1999 (1999-06-23)  claims 1,9,10	1-4,8, 20-22, 34-36, 58,60,61
A	EP 0 887 073 A (L'OREAL) 30 December 1998 (1998-12-30)  the whole document	1,20,22, 34,36, 58,60,61



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*S\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 2002

Date of mailing of the international search report

12/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvarez Alvarez, C -

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/FR 02/00194

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 21233 A (L'OREAL ET AL.) 29 September 1994 (1994-09-29) the whole document & EP 0 641 194 A 8 March 1995 (1995-03-08) cited in the application ----	1,31
X,P	WO 01 52799 A (L'OREAL ET AL.) 26 July 2001 (2001-07-26) page 18, line 29; claims 1-42 ----	1-20, 39-63
X,P	EP 1 114 636 A (L'OREAL) 11 July 2001 (2001-07-11) paragraphs '0001!', '0004!', '0010!', '0011!', '0044!; claims 1-37 ----	1-20, 39-63
X,P	EP 1 068 856 A (L'OREAL) 17 January 2001 (2001-01-17) paragraph '0049!; claims 1-47 ----	1-20, 39-63
X,P	EP 1 068 855 A (L'OREAL) 17 January 2001 (2001-01-17) paragraph '0034!; claims 1-31 -----	1-20, 39-63



## Continuation of Box I.2

Claims 1-7, 13-64 of the present application concern a very wide variety of products and claims 59-61, 63 and 64 cover, moreover, all "non-waxy polymers exhibiting the property of providing the composition with a solid deformable elastic hardness ranging between 30 and 300 gf".

However, a support basis as defined by PCT Article 6 and/or a disclosure as defined by PCT Article 5 can be found for only a very limited number of said claimed products. In the present case, the claims are so lacking in support basis and the disclosure of the invention in the description is so limited that it is not possible to carry out any meaningful search covering the whole claimed spectrum.

Consequently, the search was limited to those parts of the claims which have a support basis and a disclosure, that is those parts which concern structured compositions containing at least a liquid fatty phase comprising a fluorinated oil having a chemical structure as claimed in Claims 21-38, the liquid fatty phase being structured by at least a polyamide with mean mole weight not more than 1000000, the liquid fatty phase forming a physiologically acceptable medium.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or under any Chapter II procedure.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 02/00194

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9524887	A	21-09-1995	US 5500209 A	19-03-1996
			AT 208183 T	15-11-2001
			AU 1977795 A	03-10-1995
			CA 2185570 A1	21-09-1995
			DE 69523744 D1	13-12-2001
			DK 750491 T3	04-03-2002
			EP 0750491 A1	02-01-1997
			WO 9524887 A1	21-09-1995
EP 923928	A	23-06-1999	FR 2772602 A1	25-06-1999
			BR 9805775 A	11-04-2000
			CN 1225260 A	11-08-1999
			EP 0923928 A1	23-06-1999
			JP 3256507 B2	12-02-2002
			JP 11236314 A	31-08-1999
			PL 330455 A1	05-07-1999
EP 887073	A	30-12-1998	FR 2765103 A1	31-12-1998
			BR 9802221 A	11-01-2000
			CA 2241260 A1	26-12-1998
			EP 0887073 A1	30-12-1998
			JP 11092358 A	06-04-1999
			PL 327026 A1	04-01-1999
			US 6203780 B1	20-03-2001
WO 9421233	A	29-09-1994	FR 2702676 A1	23-09-1994
			AT 137957 T	15-06-1996
			CA 2136214 A1	29-09-1994
			DE 69400187 D1	20-06-1996
			EP 0641194 A1	08-03-1995
			WO 9421233 A1	29-09-1994
			JP 7507238 T	10-08-1995
			US 5612043 A	18-03-1997
WO 0152799	A	26-07-2001	FR 2804018 A1	27-07-2001
			AU 3559701 A	31-07-2001
			BR 0105026 A	19-02-2002
			EP 1173139 A1	23-01-2002
			WO 0152799 A1	26-07-2001
EP 1114636	A	11-07-2001	FR 2802806 A1	29-06-2001
			FR 2804017 A1	27-07-2001
			BR 0006585 A	31-07-2001
			CN 1308928 A	22-08-2001
			EP 1114636 A1	11-07-2001
			JP 2001206821 A	31-07-2001
			US 2001031280 A1	18-10-2001
EP 1068856	A	17-01-2001	FR 2796271 A1	19-01-2001
			FR 2796272 A1	19-01-2001
			BR 0003279 A	13-03-2001
			CN 1295829 A	23-05-2001
			EP 1068856 A1	17-01-2001
			JP 2001064514 A	13-03-2001
EP 1068855	A	17-01-2001	FR 2796270 A1	19-01-2001
			FR 2796273 A1	19-01-2001
			AT 215807 T	15-04-2002

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00194

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1068855	A	BR 0003289 A	13-03-2001
		CN 1280817 A	24-01-2001
		DE 60000121 D1	16-05-2002
		EP 1068855 A1	17-01-2001
		JP 2001081320 A	27-03-2001
<hr/>			

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Di Internationale No  
 PCT/FR 02/00194

 A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 A61K7/027 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 24887 A (THE MENNEN COMPANY) 21 septembre 1995 (1995-09-21) page 29, ligne 28 -page 31, ligne 9 & US 5 500 209 A 19 mars 1996 (1996-03-19) cité dans la demande ---	1-19,60, 61
A	EP 0 923 928 A (L'OREAL) 23 juin 1999 (1999-06-23)  revendications 1,9,10 ---	1-4,8, 20-22, 34-36, 58,60,61
A	EP 0 887 073 A (L'OREAL) 30 décembre 1998 (1998-12-30)  le document en entier ---	1,20,22, 34,36, 58,60,61
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*S\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Alvarez Alvarez, C

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D Internationale No  
PCT/FR 02/00194

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 94 21233 A (L'OREAL ET AL.) 29 septembre 1994 (1994-09-29) le document en entier & EP 0 641 194 A 8 mars 1995 (1995-03-08) cité dans la demande ----	1, 31
X, P	WO 01 52799 A (L'OREAL ET AL.) 26 juillet 2001 (2001-07-26) page 18, ligne 29; revendications 1-42 ----	1-20, 39-63
X, P	EP 1 114 636 A (L'OREAL) 11 juillet 2001 (2001-07-11) alinéas '0001!', '0004!', '0010!', '0011!', '0044!; revendications 1-37 ----	1-20, 39-63
X, P	EP 1 068 856 A (L'OREAL) 17 janvier 2001 (2001-01-17) alinéa '0049!; revendications 1-47 ----	1-20, 39-63
X, P	EP 1 068 855 A (L'OREAL) 17 janvier 2001 (2001-01-17) alinéa '0034!; revendications 1-31 -----	1-20, 39-63

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

## Suite du cadre I.2

Les revendications 1-7, 13-64 présentes ont trait à une très grande variété de produits et les revendications 59-61, 63 et 64 couvrent, en plus, tous les " polymères non cireux avec la propriété de conférer à la composition l'aspect d'un solide déformable élastique de dureté allant de 30 à 300 gf".

Un fondement au sens de l'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces produits revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible.

Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux compositions structurées contenant au moins une phase grasse liquide comprenant au moins une huile fluorée ayant une structure chimique comme revendiqué dans les revendications 21-38, la phase grasse liquide étant structurée par au moins une polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 1 000 000, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De Internationale No

PCT/FR 02/00194

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9524887	A	21-09-1995	US 5500209 A	19-03-1996
			AT 208183 T	15-11-2001
			AU 1977795 A	03-10-1995
			CA 2185570 A1	21-09-1995
			DE 69523744 D1	13-12-2001
			DK 750491 T3	04-03-2002
			EP 0750491 A1	02-01-1997
			WO 9524887 A1	21-09-1995
EP 923928	A	23-06-1999	FR 2772602 A1	25-06-1999
			BR 9805775 A	11-04-2000
			CN 1225260 A	11-08-1999
			EP 0923928 A1	23-06-1999
			JP 3256507 B2	12-02-2002
			JP 11236314 A	31-08-1999
			PL 330455 A1	05-07-1999
EP 887073	A	30-12-1998	FR 2765103 A1	31-12-1998
			BR 9802221 A	11-01-2000
			CA 2241260 A1	26-12-1998
			EP 0887073 A1	30-12-1998
			JP 11092358 A	06-04-1999
			PL 327026 A1	04-01-1999
			US 6203780 B1	20-03-2001
WO 9421233	A	29-09-1994	FR 2702676 A1	23-09-1994
			AT 137957 T	15-06-1996
			CA 2136214 A1	29-09-1994
			DE 69400187 D1	20-06-1996
			EP 0641194 A1	08-03-1995
			WO 9421233 A1	29-09-1994
			JP 7507238 T	10-08-1995
			US 5612043 A	18-03-1997
WO 0152799	A	26-07-2001	FR 2804018 A1	27-07-2001
			AU 3559701 A	31-07-2001
			BR 0105026 A	19-02-2002
			EP 1173139 A1	23-01-2002
			WO 0152799 A1	26-07-2001
EP 1114636	A	11-07-2001	FR 2802806 A1	29-06-2001
			FR 2804017 A1	27-07-2001
			BR 0006585 A	31-07-2001
			CN 1308928 A	22-08-2001
			EP 1114636 A1	11-07-2001
			JP 2001206821 A	31-07-2001
			US 2001031280 A1	18-10-2001
EP 1068856	A	17-01-2001	FR 2796271 A1	19-01-2001
			FR 2796272 A1	19-01-2001
			BR 0003279 A	13-03-2001
			CN 1295829 A	23-05-2001
			EP 1068856 A1	17-01-2001
			JP 2001064514 A	13-03-2001
EP 1068855	A	17-01-2001	FR 2796270 A1	19-01-2001
			FR 2796273 A1	19-01-2001
			AT 215807 T	15-04-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De Internationale No

PCT/FR 02/00194

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1068855 A		BR 0003289 A	13-03-2001
		CN 1280817 A	24-01-2001
		DE 60000121 D1	16-05-2002
		EP 1068855 A1	17-01-2001
		JP 2001081320 A	27-03-2001
<hr/>			